

关于海水中微量金属离子的浓度*

顾宏堪、刘明星、张星君、包万友、郭如新、王 琦、曾昭文**

(中国科学院海洋研究所)

据文献报道^[8],海水中若干微量金属离子的浓度,远低于饱和含量。并认为,对于 Zn、Pb、Cu、Cd 等许多元素来说,吸附可能是个控制浓度的因素。硫化物沉淀也可能出现,但可能不是浓度的控制因素。

本文用可靠的极谱法,对海水中 Zn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} 的饱和含量进行了研究,并与作者的单池示差反向极谱法现场海水测定数据作比较;进行了 Zn^{++} 、 Cu^{++} 的吸附试验;探讨了海水中微量金属离子与环境间可能存在的平衡过程。从而,探明了海水中微量金属元素的离子浓度(包括不稳定络合物)及其控制因素。

一、有关的文献资料及实验结果

本文所用资料,部分取自文献,部分取自作者的海洋现场观测及实验室实验结果。

1. 天然海水中 Zn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} 的饱和含量

测定方法: 在新鲜天然海水中,依次加入 Zn^{++} 标准溶液,并以 NaOH 调节 pH 在 8.05—8.10 之间,以 Davis A1660 示差示波极谱仪单滴汞极,在 25℃,依次测定 Zn^{++} 的峰高。其它离子的测定方法相同。

表 1 天然海水中 Zn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} 的饱和含量

离 子	加入标准浓度	峰高读数(格)	饱和含量范围	备 注
Zn^{++}	$2.0 \times 10^{-5}M$ 4.0 × 6.0 × 8.0 ×	40 × 1 × 1 × 100 78 × 90 × 84 ×	$4.0-6.0 \times 10^{-5}M$	峰高不按比例增高,无沉淀。20 分钟后析出白色絮状沉淀。
Pb^{++}	$1.2 \times 10^{-5}M$ 1.4 × 1.6 × 1.8 × 2.0 ×	55 × 1 × 1 × 100 61 × 68 × 60 × 43 ×	$1.6-1.8 \times 10^{-5}M$	峰高不按比例增高,并析出白色絮状沉淀。
Cu^{++}	$0.80 \times 10^{-5}M$ 1.6 × 2.0 × 3.0 ×	30 × 2.5 × 1 × 100 60 × 60 × 56 ×	$1.6-2.0 \times 10^{-5}M$	峰高不按比例增高,无沉淀。1 天后析出蓝色絮状沉淀。
Cd^{++}	$2.0 \times 10^{-5}M$ 4.0 × 5.0 × 6.0 ×	40 × 4 × 10 × 100 83 × 83 × 80 ×	$4.0-5.0 \times 10^{-5}M$	峰高不按比例增高,无沉淀。立即析出白色絮状沉淀。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 401 号。

** 工作单位为国家海洋局第三研究所。

天然海水的本底浓度为 $\text{Zn}^{++} 1.0 \times 10^{-7} M$ 、 $\text{Pb}^{++} 2.0 \times 10^{-10} M$ 、 $\text{Cu}^{++} 1.5 \times 10^{-8} M$ 、 $\text{Cd}^{++} 4.0 \times 10^{-9} M$ 。

测定结果列于表 1。

文献 [8] 中用化学方法测定的饱和含量值为, $\text{Zn} 7 \times 10^{-5} M$ 、 $\text{Pb} 5 \times 10^{-8} M$ 、 $\text{Cu} 9 \times 10^{-5} M$ 、 $\text{Cd} 1 \times 10^{-3} M$ 。

2. 天然海水、河口水及河水悬浮体中 Cu^{++} 等的含量

本文作者用单池示差反向极谱法, 测定了中国近海天然海水及河口水中 Zn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} (包括不稳定络合物) 的含量范围 (见表 2) [4]。长江等江河水具有与海水相同的含量。

文献报道的有关世界海洋海水中 Zn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} 的测定数据, 特别是反向极谱的测定数据, 大都也在这一量级 [5-7, 9-11]。河口水微量金属离子含量与海水相似 [4, 6]。

Cu^{++} 等的含量在一定幅度内波动, 但并不表现有一定的海洋地球化学规律性 [4-6, 10, 11]。

表 3 列出美国东南沿大西洋的九条河的河水及悬浮体中 Cu^{++} 及 Cd^{++} 的平均含量 [6], 并列上上述资料 (1) 海水中 Cu^{++} 及 Cd^{++} 的饱和含量值以作比较。河口外海水, 具有与河水相同的 Cu^{++} 及 Cd^{++} 的含量。测定方法为反向极谱法。

表 2 中国近海海水及河口水中 Zn^{++} 、 Pb^{++} 、 Cu^{++} 、 Cd^{++} (包括不稳定络合物) 的含量范围

离子	含量范围
Zn^{++}	$(0.60-1.1) \times 10^{-7} M$
Pb^{++}	$(1.5-2.1) \times 10^{-10} M$
Cu^{++}	$(1.2-2.0) \times 10^{-8} M$
Cd^{++}	$(3.6-5.2) \times 10^{-9} M$

表 3 河水及其悬浮体中 Cu 及 Cd 的含量

	Cu ppm	Cd ppm
河水悬浮体	100(35-130)	10(3-26)
河水	0.004(0.003-0.007)	0.0008(0.0003-0.001)
海水中饱和含量	$1.2(2.0 \times 10^{-5} M)$	$550(5.0 \times 10^{-3} M)$

3. 天然海水中 Zn^{++} 、 Cu^{++} 的吸附试验

试验方法: 在 500 毫升水样中, 加入 Zn^{++} 、 Cu^{++} 各 $1.0 \times 10^{-5} M$, 并分别加入各种吸附剂约 1 克, 调节 pH 至 8.1, 搅匀, 定期以 Davis A1660 示差示波极谱单滴汞极测定 Zn^{++} 、 Cu^{++} 浓度。吸附剂的加法见表 4。

表 4 海水中 Zn^{++} 、 Cu^{++} 的吸附试验

加入物 \ 样品号	1	2	3	4	5	6	7
水样							
陈海水	Zn^{++} 、 Cu^{++}						
新海水(未滤)		Zn^{++} 、 Cu^{++}		Zn^{++} 、 Cu^{++} 河水悬浮物	Zn^{++} 、 Cu^{++} $\text{Fe}(\text{OH})_3$		
新海水 (0.5μ 膜滤)			Zn^{++} 、 Cu^{++}				
蒸馏水						Zn^{++} 、 Cu^{++}	Zn^{++} 、 Cu^{++} $\text{Fe}(\text{OH})_3$

各号样品经 75 天(1974 年 12 月 11 日至 1975 年 2 月 25 日)的连续定期分析, Zn^{++} 、 Cu^{++} 含量均不变(在 $\pm 10\%$ 左右的方法误差范围内变动)。最后, 在水样中加入 FeCl_3 , 并将 pH 调至 8.0 时, Zn^{++} 、 Cu^{++} 共沉淀析出。

4. 海水中微量金属离子在海洋环境各相间可能存在的转移过程

海水中微量金属离子与天然海洋环境之间, 存在着各种物理、化学和生物过程^[8,11]。微量金属离子在无机及有机悬浮体上的吸附或解吸; 各种络合物的生成与离解; 离子交换; 与 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 等生成沉淀或溶解; 生物体的吸附与吸收, 或死亡分解释出, 或沉入海底。

二、讨 论

以上述资料(1)天然海水中 Cu^{++} 等的饱和含量, 与资料(2)天然海水及河口中 Cu^{++} 等的含量相比较, 即可看出, Cu^{++} 等在海水中的浓度远未达饱和。其实际浓度与饱和含量之比, Zn^{++} 为 $1.1 \times 10^{-7} \text{M} / 6.0 \times 10^{-5} \text{M}$, Pb^{++} 为 $2.1 \times 10^{-10} \text{M} / 1.8 \times 10^{-5} \text{M}$, Cu^{++} 为 $2.0 \times 10^{-8} \text{M} / 2.0 \times 10^{-5} \text{M}$, Cd^{++} 为 $5.2 \times 10^{-9} \text{M} / 5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 。

不饱和的原因何在? 是大陆没有提供足以达饱和的量, 还是被某些过程消耗了呢?

上述资料(2)的结果表明, 河水与海水具有相同的 Cu^{++} 等的含量。中国沿海及美国东南沿海都一样。数据都是用反向极谱测定的, 是离子态的(包括简单离子和不稳定络离子)。当河水入海时, pH 自 7.0 以下升至 8.0 以上, Fe^{++} 及 Fe^{+++} 进一步转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 并成胶体, 在海水电解质作用下, 失去电荷而凝聚, 部分吸附于悬浮体上沉入海底; 同时, 自然也吸附其它一些组分^[4,3], 这些组分主要也应为悬浮体, 因其量远高于 Cu^{++} 等离子的量, 吸附接触面大。而河口内外 Cu^{++} 等含量相同, 表明其吸附或解吸作用是不明显的。河水中 Fe^{+++} 等的量, 毕竟还是远低于作为 Cu^{++} 等的共沉淀剂的浓度。没有悬浮体作为载体, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 本身也因量微而不能沉降。同样, 表明络合或离子交换也不明显。并且, 吸附、络合、离子交换具有类似的 pH 效应^[2]。

资料(2), 美国东南沿海九条河河水悬浮体中 Cu^{++} 、 Cd^{++} 含量, 远高于河水中含量, 比例分别为 0.004/100、0.0008/10。但是, 其河水与海水的 Cu^{++} 、 Cd^{++} 含量相同, 不因河口 pH 变动而变动。这说明, 至少在实际上, 悬浮体不是河水中 Cu^{++} 、 Cd^{++} 离子的平衡相。平衡包括沉淀与溶解、吸附与解吸、络合与离解、离子交换等可能过程。

河水悬浮体中 Cd 的含量, 远低于其在海水中的饱和含量, 即便全部溶出, 也不足以达饱和。

至于生物吸收, 则主要应与其死亡分解而重新释出成量的平衡。部分沉入海底者, 毕竟量微, 且终于亦分解。

由此可见, 大陆自然过程并没有提供给河水及海水足以达饱和的 Cu^{++} 等离子(包括不稳定络离子)的量。

资料(4)指出, 海水微量金属离子与海洋环境间可能存在的过程, 是极为复杂的。在各种物理、化学及生物过程中, 尽管上述已表明, 对 Cu^{++} 等的量的变化影响不明显, 但综合影响的结果, 可使 Cu^{++} 等离子在海水中的含量产生波动。这就象资料(2)天然海水中

Cu^{++} 等的含量所表明的那样。其波动幅度, 仅为测定误差 ($\pm 10-15\%$) 的数倍。波动没有一定的海洋地球化学规律性。

综上所述, Cu^{++} 等离子(包括不稳定络离子), 在天然海水中的含量, 远未达到饱和, 且其波动变化, 不呈地球化学规律性。这也表明, Cu^{++} 等离子在天然海水中, 呈热力学不稳定状态(非平衡浓度、非平衡状态)。原因是, 大陆自然过程没有提供给海水足以达饱和的 Cu^{++} 等离子(包括不稳定络离子)的量(非悬浮体), 及受到了一定程度的各种化学、生物及物理过程的复杂影响。

参 考 文 献

- [1] 李法西、吴瑜端、王隆发、陈泽夏, 1964。河口硅酸盐物理化学过程 I。海洋与湖沼 6 (4): 311—321。
- [2] 张正斌、刘莲生, 1974。海水中无机离子交换的分级平衡理论研究。中国科学 3: 270—282。及其后列文献。
- [3] 顾宏堪、刘明星, 1976。海水的热力学状态。海洋科学集刊 11: 25—31。
- [4] 顾宏堪、刘明星、包万友、张星君、王琦、郭如新、曾昭文, 1977。中国近海海水中几种微量金属离子的分布研究。海洋科学集刊 13: 1—7。
- [5] Chester, R. and J. H. Stoner, 1974. The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper, and iron in some surface waters from the world ocean. *Marine Chemistry*, 2(1): 17—32.
- [6] Cronin, L. E., 1975. *Estuarine Research*. Academic Press. Vol. 1. Chemistry and Biology, pp. 738.
- [7] Florence, T. M., 1972. Determination of trace metals in marine samples by anodic stripping voltammetry. *Jour. Electroanal. Chem.*, 35: 237—245.
- [8] Krauskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9(1—2): 1—32B.
- [9] Lünd, W. and M. Salberg, 1975. Anodic stripping voltammetry with the Florence mercury film electrode. Determination of copper, lead and cadmium in sea water. *Analyt. Chim. Acta*, 76(1): 131—141.
- [10] Riley, J. P. and D. Taylor, 1972. The concentrations of cadmium, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel, vanadium and zinc in part of the tropical north-east Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research*, 19(4): 307—317.
- [11] Riley, J. P. and G. Skirrow, 1975. *Chemical Oceanography*. 2nd Edition, Vol. 1—6. Academic Press.

ON THE CONCENTRATIONS OF IONS OF TRACE METALS IN SEA WATER*

Gu Hongkan, Liu Mingxing, Zhang Xingjun, Bao Wanyou, Guo Ruxin,
Wang Qi and Zeng Zhaowen

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

The degree of unsaturation of several ions (include unstable complex) of trace metals in sea water and its control factor are studied. It is concluded that the ions are unsaturated in sea water and are at thermodynamic unstable state (nonequilibrium concentration and nonequilibrium state). The control factor is that the continent (natural processes) not to supply the sea water with sufficient ion content (no suspended matter) which reach the saturation. Chemical, biological and physical processes affect the ion content with a degree.

* Contribution No. 401 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.